



REC'D 16 DEC 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

102 48 752.9

**Anmeldetag:**

18. Oktober 2002

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

**Anmelder/Inhaber:**

EPCOS AG, München/DE

**Bezeichnung:**

Kondensator, dessen Verwendung sowie ein Ver-  
fahren zur Erhöhung der maximalen Ladungen  
von Kondensator-Elektroden

**IPC:**

H 01 G 9/04

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-  
lichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. Oktober 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

chäfer

## Beschreibung

Kondensator, dessen Verwendung sowie ein Verfahren zur Erhöhung der maximalen Ladungen von Kondensator-Elektroden

5

Kondensatoren, beispielsweise Doppelschichtkondensatoren, werden auch in Anwendungen mit hohen Leistungsanforderungen eingesetzt, da sie sich mit hohen Kapazitäten bei gleichzeitig sehr kleinem ESR verwirklichen lassen. Beispielsweise als temporärer Energiespeicher genutzt müssen Doppelschichtkondensatoren in relativ kurzen Zeiträumen von einigen Sekunden und weniger hohe Ströme und damit verbunden hohe Energien abgeben oder aufnehmen. Die Betriebsspannungen von Doppelschichtkondensatoren liegen meist bei nur wenigen Volt. Da

10

15

die Anwendungen aber meist wesentlich höhere Spannungen erfordern, werden häufig mehrere Doppelschichtkondensatoren in Reihe zu einer Kondensatorbatterie geschaltet. Aufgrund der großen Anzahl von einzelnen Kondensatoren ist damit das Zusammensetzen einer Kondensatorbatterie häufig sehr kostenintensiv. Deshalb werden Kondensatoren mit möglichst hohen Betriebsspannungen gesucht. Die Betriebsspannung eines Kondensators ist umso größer, je später beim Laden des Kondensators die kritischen Korrosionsströme erreicht werden. Eine hohe Betriebsspannung bedingt eine höhere Leistungs- und Energiedichte des Kondensators. Die Nennspannung eines Kondensators wird dabei durch die Differenz der Korrosionspotentiale der Kondensator-Elektroden und des Elektrolyten nach oben begrenzt. Befindet sich eine Elektrode auf einem Potential im Korrosionsbereich, so kann es nachteiligerweise infolge von

20

25

30

35

elektrochemischen Reaktionen zu einer Korrosion der Elektrode oder zu einer Zersetzung des Elektrolyten, wobei auch Gasentwicklung stattfinden kann, kommen, wobei die Lebensdauer des Kondensators stark verringert wird. Um dies zu vermeiden, werden Kondensatoren in der Regel nur bei Betriebsspannungen eingesetzt, bei denen die resultierenden Einzelelektrodenpotentiale außerhalb des Korrosionspotentials bleiben.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen Kondensator mit erhöhter Leistungs- und Energiedichte zur Verfügung zu stellen, der bei höheren Spannungen betrieben werden kann.

- 5 Diese Aufgabe wird mit einem Kondensator nach Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Kondensators sowie dessen Verwendung und ein Verfahren zur Erhöhung der maximalen, potentialabhängigen Ladungen der Kondensator-Elektroden sind Gegenstand von weiteren Ansprüchen.

10

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, daß die maximale Ladung eines Kondensators; die vorteilhafterweise möglichst groß sein soll, von dessen maximaler Betriebsspannung abhängig ist, also von der Potentialdifferenz, die zwischen den  
15 beiden Elektroden des Kondensators maximal anliegen darf.

20

Die Erfinder haben gefunden, daß in Abhängigkeit vom verwendeten Elektrolyt-System die einzelnen Kondensator-Elektroden bei entgegengesetzter Polung, also bei Verschaltung als positiv oder negativ geladene Elektrode, überraschenderweise unterschiedliche maximale Ladungsmengen aufnehmen können. Die maximale aufnehmbare Ladung ist dabei jene Ladungsmenge, die der Elektrode bis zur Erreichung des kritischen Potentials zugeführt werden kann. Diese elektrische Eigenschaft der  
25 Elektroden wird im folgenden als maximale Ladung bezeichnet.

30

Dieser hier neu gefundene Effekt ist offenbar einerseits auf die unterschiedlichen Abstände der Korrosionspotentiale der Elektroden von ihren Ruhepotentialen und andererseits auf das unterschiedliche Verhalten der Anionen und Kationen der Elektrolytlösung in der elektrochemischen Doppelschicht zurückzuführen. Dabei spielen die unterschiedlichen Volumina der solvatisierten, positiv und negativ geladenen Ionen genauso eine wichtige Rolle, wie deren Beweglichkeit in der Elektrolytlösung und die Ladungszahl (Wertigkeit) der jeweiligen Ionen.  
35

Der Effekt der unterschiedlichen maximalen Ladungen der Elektroden tritt auch bei entgegengesetzt geladenen Elektroden auf, die aus dem gleichen Elektrodenmaterial mit den gleichen Abmessungen bestehen (siehe Fig. 2C). Diese überraschend gefundenen unterschiedlichen Abhängigkeiten der Kapazität der beiden entgegengesetzt geladenen Elektroden vom angelegten Potential, haben zur Folge, daß die Elektroden in einem Kondensator im geladenen Zustand unterschiedliche Potentialabstände von ihrem Ruhepotential aufweisen. Die reversibel austauschbare Maximalladung eines Kondensators hängt allein von der Differenz der Elektrodenpotentiale in dem Ladungszustand ab, bei dem eine Elektrode als erste das Korrosionspotential erreicht. Die zweite Elektrode ist dabei noch von ihrem Korrosionspotential entfernt, könnte also noch weitere Ladung aufnehmen. Damit kann das für diese zweite Elektrode eingesetzte Materialvolumen nicht vollständig zur Energiespeicherung genutzt werden. Da herkömmliche, kommerziell erhältliche Kondensatoren in der Regel Elektroden aufweisen, die aus dem gleichen Elektrodenmaterial mit den gleichen Abmessungen bestehen, sind die Energiedichten von herkömmlichen Kondensatoren und ihr Materialeinsatz pro gespeicherter elektrischer Ladung somit nicht optimal.

Die Erfinder haben auch gefunden, daß die unterschiedlichen maximalen Ladungen der Elektroden nicht nur durch die Polung und den Elektrolyt, sondern auch durch die Abmessungen, die Bauform (Design), die Masse sowie die Oberflächengröße und Oberflächenstrukturen der Elektroden beeinflußt werden. Somit ergibt sich die Möglichkeit, die maximalen Ladungen der Elektroden, die am jeweiligen Korrosionspotential verschieden sind, aneinander anzugleichen, was bei herkömmlichen Doppelschichtkondensatoren nicht der Fall ist.

Die Erfindung beschreibt deshalb einen Kondensator, bei dem zumindest eine erste und zweite Elektrode vorhanden sind, wobei sich beide Elektroden in Kontakt mit einem Elektrolyten befinden. Bei dem Kondensator sind die von der Polung der

Elektroden abhängigen und gegenüber einer Referenzelektrode bestimmten maximalen Ladungen der Elektroden aneinander angepaßt. Unter Elektroden im Sinne der Erfindung werden elektro-  
nenleitende Materialien verstanden, die in Kontakt mit einem  
5 Elektrolyten stehen, wobei Medien, die ausschließlich Ionen  
leiten, als Elektrolyte bezeichnet werden.

Ein erfindungsgemäßer Kondensator hat gegenüber einem her-  
kömmlichen Kondensator den Vorteil, daß der Materialeinsatz  
10 pro gespeicherter elektrischer Ladung verringert ist.

Bei einem herkömmlichen Kondensator sind die gegenüber einer  
Referenzelektrode bestimmten maximalen Ladungen der Einzele-  
lektroden nicht angepaßt, da bislang noch nicht die Kenntnis  
15 vorlag, daß die Einzelelektroden unterschiedliche maximale  
Ladungen zeigen, die von der Polung der Elektrode, dem Elek-  
trodenmaterial und dem Design abhängig sind. So unterscheiden  
sich beispielsweise herkömmliche Kondensatorelektroden bei  
einer Potentialdifferenz von  $\pm 1$  V gegenüber dem Ruhepotenti-  
20 al um 10% und bei  $\pm 1,5$  V um 12 % in der Ladung. Dieser Ef-  
fekt führt dazu, daß beispielsweise bei einer Kondensator-  
spannung von 2,4V ein Unterschied von mindestens 39% in den  
Beträgen der auf das Ruhepotential bezogenen Einzelpotentiale  
der Elektroden resultiert.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung weisen die  
Elektroden eines erfindungsgemäßen Kondensators unterschied-  
liche Oberflächen auf. Das bedeutet, daß die maximalen Ladun-  
gen der Elektroden dadurch einander angeglichen sind, daß die  
30 Größe der Oberflächen der Elektroden, oder ihre Oberflächen-  
struktur unterschiedlich sind. Die Struktur der inneren Ober-  
fläche einer Elektrode bestimmt die elektrochemische Doppel-  
schicht, die sich in elektrochemischen Doppelschichtkondensa-  
toren beim Laden des Kondensators ausbildet.

35

Weiterhin können bei einer Variante eines erfindungsgemäßen  
Kondensators, bei der die Elektroden das gleiche Elektroden-

material umfassen, die Massen der jeweiligen Elektroden unterschiedlich sein. Dies bedeutet, daß bei gleichen Elektrodenmaterialien aber unterschiedlichen Massen, beispielsweise bei Elektroden mit unterschiedlichen Schichtdicken, auch die Größe der inneren Oberflächen der Elektroden unterschiedlich sind, so daß aneinander angepaßte maximale Ladungen resultieren.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung eines erfindungsgemäßen Kondensators weisen beide Elektroden des Kondensators im maximale geladenen Zustand eine Ladung  $Q$  auf, die durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$Q = V^+ Q_{V \max}^+ = V^- Q_{V \max}^-$$

$$\text{wobei } Q_{V \max}^+ = \int_0^{\varphi_+^{\max}} c_V(\varphi) d\varphi$$

$$\text{und } Q_{V \max}^- = \int_0^{\varphi_-^{\max}} -c_V(\varphi) d\varphi = Q_{V \max}^-$$

15

wobei  $Q_{V \max}^+$  und  $Q_{V \max}^-$  die maximalen, volumenbezogenen Ladungsdichten der positiven bzw. negativen Elektrode,  $V^+$  und  $V^-$  die Volumina der positiven bzw. negativen Elektrode,  $\varphi$  das elektrische Potential,  $\varphi_-^{\min}$  und  $\varphi_+^{\max}$  die elektrischen Potentiale sind, bei denen noch keine Korrosion der Elektroden stattfindet und  $c_V$  die volumenbezogene, differentielle Kapazität im für die jeweilige Elektrode gültigen Potentialbereich sind.

Die Produkte aus den jeweiligen maximalen volumenbezogenen Ladungsdichten und den jeweiligen Elektrodenvolumina, also die maximalen Ladungen beider Elektroden sind in etwa gleich groß, so daß das Materialvolumen beider Elektroden weitgehend vollständig zur Energiespeicherung genutzt werden kann. Die maximalen, volumenbezogenen Ladungsdichten  $Q_{V \max}^+$  und  $Q_{V \max}^-$  der Elektroden im Sinne der Erfindung sind ebenfalls materialspezifisch und geben diejenige maximale Ladung pro Volumeneinheit der Elektrode an, die der Elektrode zugeführt werden

kann, ohne daß sie das Korrosionspotential erreicht. Die kritischen Ladungsdichten bzw. Potentiale können durch einen Fachmann beispielsweise durch Leckstrommessungen (siehe Figuren 2A und 2B) bestimmt werden.

5

In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Kondensators können die zwei Elektroden das gleiche Elektrodenmaterial umfassen, wobei im maximal geladenen Zustand des Kondensators dann das Produkt aus Masse  $M^+$  oder  $M^-$  der Elektrode und deren kritischer, massenbezogener Ladungsdichte  $Q_{M,max}^+$  und  $Q_{M,max}^-$  für beide Elektroden ungefähr gleich groß ist:

$$Q = Q_{max}^+ = M^+ Q_{M,max}^+ = M^- Q_{M,max}^- = Q_{max}^-$$

$$\text{mit } Q_{M,max}^+ = \int_0^{\varphi_+} c_M(\varphi_+) d\varphi_+ \text{ und } Q_{M,max}^- = \int_0^{\varphi_-} c_M(\varphi_-) d\varphi_-$$

15 Dies bedeutet wie bereits oben beschrieben, daß die maximalen Ladungen der beiden Elektroden in etwa gleich groß sind, so daß das für die Elektroden eingesetzte Materialvolumen praktisch vollständig zur Energiespeicherung genutzt werden kann.

20 Unter Anpassen im Sinne dieser Erfindung wird vorteilhafterweise verstanden, die unterschiedlichen maximalen Ladungen der Elektroden eines Kondensators bis zum Erreichen der jeweiligen Korrosionspotentiale so anzugleichen, daß deren Differenz kleiner als bei herkömmlichen Kondensatoren ist, also  
25 bei Standardbetriebsspannungen von beispielsweise etwa 2V weniger als etwa 10% und bei Betriebsspannungen von 3V weniger als etwa 12% beträgt.

30 Anpassen kann dabei bedeuten, daß nach Bestimmung der maximalen Ladungen im gegenüber der Referenzelektrode negativen Potentialbereich, z.B. mittels der in den Fig. 1A und 1B gezeigten Meßanordnung, die maximale Ladung derjenigen Elektrode erhöht wird, deren maximale Ladung in den Messungen niedriger war. Die Erhöhung der Ladung kann wie bereits beschrie-

- ben beispielsweise durch eine Vergrößerung der Masse, des Volumens oder durch eine Änderung der chemischen Zusammensetzung der Elektrode vorgenommen werden. Erfindungsgemäße Kondensatoren mit derart angepaßten Elektroden weisen gegenüber
- 5 herkömmlichen Kondensatoren höhere Leistungsdichten und erhöhte Betriebsspannungen auf. Es ist aber prinzipiell auch möglich, die maximale Ladung derjenigen Elektrode mit der höheren maximalen Ladung abzusinken und damit an die Elektrode mit der niedrigeren maximalen Ladung anzugleichen. Dies kann
- 10 dadurch geschehen, daß die Oberfläche dieser Elektrode verkleinert wird. Bei gleichen Elektrodenmaterialien ist dabei auch eine Verringerung der Masse bzw. des Volumens dieser Elektrode möglich. Erfindungsgemäße Kondensatoren mit derart angepaßten Elektroden weisen höhere Betriebsspannungen auf,
- 15 als herkömmliche Kondensatoren. Da für eine der Elektroden außerdem weniger Elektrodenmaterial benötigt wird, sind diese erfindungsgemäßen Kondensatoren bei gleicher Kondensatorkapazität billiger als herkömmliche Kondensatoren.
- 20 Bei erfindungsgemäßen Elektroden mit ungefähr gleichen maximalen, potentialabhängigen Ladungen können die Ladungen um bis zu 5% voneinander abweichen. Diese Abweichung ist unter anderem auf Meßfehler bei der Bestimmung der maximalen Ladungen zurückzuführen, die eine exakte Bestimmung dieser Größe
- 5 in der Regel nicht erlauben.

Bei erfindungsgemäßen Kondensatoren kann eine der Elektroden Kohlenstoff umfassen. Kohlenstoff-Elektroden bewirken eine Ladungsspeicherung vor allem über ihre große innere Oberfläche.

30 che. Das Material der Elektrode kann aus einer Gruppe mit folgenden Materialien ausgewählt sein:

- a) Kohlenstoffpulver,
- b) Kohlenstoff-Fasern, z.B. Tücher, Vliese, Papiere oder
- 35 Stränge
- c) entmetallisierte Metallcarbide,
- d) Kohlenstoffaerogele,



- e) graphitischer Kohlenstoff,
- f) nanostrukturierter Kohlenstoff,
- g) mittels physical vapour deposition (PVD) und/oder chemical vapour deposition (CVD) aufgebracht Kohlenstoff.

5

Kohlenstoffpulverelektroden, die beispielsweise aus Kohlenstoffpulver bestehen, das auf einer Aluminiumfolie aufgebracht ist, sind besonders vorteilhaft, da sich deren Schichtdicke auf der Aluminiumfolie besonders leicht variieren läßt. Auf diese Weise lassen sich besonders einfach erfindungsgemäße Elektroden realisieren, die aufgrund einer beispielsweise unterschiedlichen Dicke annähernd gleiche maximale Ladungen aufweisen. Als Kohlenstoff-Fasern kommen eine ganze Reihe von z.B. Tüchern mit zum Beispiel unterschiedlicher Webstruktur, Materialstärke und Materialdichte, in Betracht. Auch Vliese oder Papiere können eingesetzt werden. In Abhängigkeit von ihrer Struktur zeigen Kohlenstoff-Fasern dabei unterschiedliche volumenbezogene Kapazitäten, unterschiedliche Spannungsstabilitäten und Gasungstendenzen. Kohlenstoffelektroden mit einer großen Oberfläche lassen sich beispielsweise auch durch die Entfernung von metallischen Bestandteilen aus Metallcarbiden (entmetallisierte Metallcarbide) herstellen. Als Metallcarbide kommen z.B. SiC oder TiC in Betracht.

10

15

20

5

Kohlenstoffaerogele sind monolithische, offenporige Festkörper mit großer innerer Oberfläche (mehr als  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$  bestimmt nach der BET-Methode), deren Strukturparameter während der Herstellung in einen Sol-Gel-Prozeß in einem weiten Bereich variiert werden können.

30

Auch bei Kohlenstoffelektroden, die aus graphitischem Kohlenstoff bestehen, lassen sich sehr hohe volumenbezogene Kapazitäten dadurch erreichen, daß beispielsweise der graphitische Kohlenstoff, zum Beispiel Koks, der aus Pech oder Petroleum gewonnen werden kann, mit einer Base, beispielsweise Kaliumhydroxid, bei hohen Temperaturen von ungefähr  $700$  bis  $850^\circ$

35

gebacken wird. Während dieses Verfahrens wird die Struktur des Kohlenstoffs geöffnet, so daß ebenfalls eine sehr große Oberfläche resultiert, die zur elektrostatischen Ladungsspeicherung eingesetzt werden kann.

5

Nanostrukturierter Kohlenstoff liegt in Form von sogenannten Nanofilamenten vor, die typischerweise einen Durchmesser im Nanometerbereich und Längen im Mikrometerbereich aufweisen.

- 10 Kohlenstoffelektroden mit hohen Oberflächen können auch dadurch hergestellt werden, daß beispielsweise mittels Chemical Vapour Deposition (CVD) Kohlenstoff aus der Gasphase abgeschieden wird. Mittels Physical Vapour Deposition (PVD) können ionisierte Kohlenstoffteilchen in einem elektrischen Feld  
15 aufgebracht werden.

- Weiterhin ist es möglich, daß zumindest eine der Elektroden eines erfindungsgemäßen Kondensators aus einer Gruppe ausgewählt ist, die aus leitfähigen Polymeren, beispielsweise Polyanilin, leitfähigen Keramiken, zum Beispiel Titannitrid und  
20 Metallen oder Metallegierungen besteht und eine große Oberfläche aufweist.

- Der Elektrolyt eines erfindungsgemäßen Kondensators kann dabei einen Gel- und/oder Polymerelektrolyten umfassen. Weiterhin ist es auch möglich, daß der Elektrolyt eine Elektrolytlösung ist, die organische und/oder wässrige Lösungsmittel umfaßt, wobei dann zusätzlich zwischen den Elektroden ein Separator angeordnet ist, der beispielsweise Papier, eine Polymermembran oder Glasfasern umfaßt.  
30

- Erfindungsgemäße Kondensatoren mit den unterschiedlichen Elektroden lassen sich auch als Schichtstapel realisieren. Dabei sind beide Elektroden als Schichten ausgeformt, wobei  
35 der Schichtstapel alternierende erste und zweite Elektroden-schichten mit dazwischen angeordneten Separatoren umfaßt. Die

Separatoren und die Elektroden sind mit einer Elektrolytlösung getränkt.

Möglich ist es auch, die erste und zweite Elektrode, die als Schicht ausgeformt sind, mit dazwischen befindlichen Separatoren zu einem Kondensator-Wickel aufzurollen. Die Kontaktierung der Elektroden kann beispielsweise im Falle von Kohlenstoffelektroden, die auf einer Aluminiumfolie aufgebracht sind, durch überstehende Bereiche der Aluminiumfolie erfolgen. Anstelle von kreisförmigen Wickeln sind auch Flachwickel mit rechteckigen Formen möglich.

In einer weiteren Variante können die erfindungsgemäßen Kondensatoren auch Pseudokondensatoren umfassen, wobei in diesem Fall beide Elektroden entweder Metalloxide oder leitfähige Polymere umfassen. Das Metalloxid kann beispielsweise Rutheniumoxid, Iridiumoxid, oder Nickeloxid umfassen und das elektrisch leitfähige Polymer kann beispielsweise Polypyrrol, Polythiophen oder Polyanilin oder Derivate der genannten leitfähigen Polymere umfassen. Bei Pseudokondensatoren entstehen Pseudokapazitäten auf der Oberfläche der Elektroden durch Bewegung von elektrischen Ladungen, die durch Oxidations- und Reduktionsprozesse an den Elektroden entstehen.

Erfindungsgemäße Kondensatoren können auch in Kondensatorbatterien eingesetzt werden. Der Vorteil von Kondensatorbatterien, die aus den erfindungsgemäßen Kondensatoren bestehen, besteht darin, daß sie aus wesentlich weniger einzelnen Kondensatoren zusammengesetzt sind, da erfindungsgemäße Kondensatoren höhere Betriebsspannungen aufweisen als herkömmliche Kondensatoren.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Verringerung der Differenz zwischen den unterschiedlichen maximalen Ladungen einer ersten und einer zweiten Kondensatorelektrode. Das Verfahren besteht aus den Verfahrensschritten

- A) das korrosionsfreie Potentialfenster des Elektrodenmaterials gemessen gegen eine Referenzelektrode wird bestimmt,
- B) die maximalen, gegen eine Referenzelektrode gemessenen Ladungen der Elektrodenmaterialien der ersten und zweiten Elektrode werden bestimmt und danach werden im Verfahrensschritt
- C) die maximalen Ladungen der beiden Elektroden angeglichen.

Im Verfahrensschritt A) kann dabei eine Potentialdifferenz zwischen der ersten Elektrode und der Referenzelektrode eingestellt werden und anschließend der Korrosionsstrom gemessen werden. Das zulässige Potentialgebiet wird dort verlassen, wo dieser Strom einen kritischen Grenzwert, z.B.  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  übersteigt. Im Verfahrensschritt B) wird anschließend die Elektrode in kurzer Zeit, z.B. 1 min. auf das kritische Potential gebracht und die dafür notwendige Ladung durch Integration des Stromes bestimmt. Dann wird dieser Vorgang auf der anderen Seite des zulässigen Potentialbereichs wiederholt. Diese Messung kann dabei mit den gleichen Elektroden oder mit Elektroden aus einem anderen Material erfolgen.

Im Verfahrensschritt C) wird beispielsweise die Oberfläche derjenigen Elektrode erhöht, die im Kondensator später auf der Seite des zulässigen Potentialfensters arbeiten soll, die die niedrigere maximale, potentialabhängige Ladungsdichte aufweist. Dies hat zur Folge, daß die Maximalspannung und die Gesamtkapazität eines Kondensators, der Elektroden enthält, die mittels dieses Verfahrens aneinander angepaßt wurden, höher ist als bei einem herkömmlichen Kondensator.

Die am positiven und am negativen Rand des korrosionsfreien Potentialfensters bestimmten Ladungsdichten der ersten und zweiten Elektrode werden dazu benutzt, das Volumen oder Massenverhältnis beider Elektroden gemäß untenstehender Gleichung zu berechnen und durch Veränderung der Masse bzw. des Volumens aneinander anzugleichen:

12

$$\frac{M^+}{M^-} = \frac{Q_{M,\max}^-}{Q_{M,\max}^+} \quad \text{bzw.} \quad \frac{V^+}{V^-} = \frac{Q_{V,\max}^-}{Q_{V,\max}^+}$$

In einer weiteren vorteilhaften Variante des Verfahrens wird in den Verfahrensschritten A) und B) für die erste und zweite  
 5 Elektrode das gleiche Elektrodenmaterial mit dem gleichen Design und Abmessungen verwendet und dann im Verfahrensschritt C) die Masse oder das Volumen derjenigen Elektrode mit der niedrigeren kritischen Ladung erhöht. Eine Erhöhung der Masse oder des Volumens bedeutet, daß bei gleichen Elektrodenmaterialien mit gleichen Abmessungen die Oberfläche der Elektrode  
 10 zunimmt und somit auch die kritische Ladung angehoben wird.

In einer weiteren vorteilhaften Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im Verfahrensschritt C) das Produkt

15

$$Q_{V,\max}^+ V^+ = Q_{V,\max}^- V^- \quad \text{bzw.} \quad Q_{M,\max}^+ M^+ = Q_{M,\max}^- M^-$$

für beide Elektroden ungefähr gleich groß eingestellt. Ist dieses Produkt etwa gleich groß, so sind die maximalen Ladungen der beiden Elektroden in etwa gleich groß. Dann ist auch  
 20 die Gesamtkapazität und die Betriebsspannung eines Kondensators, der diese Elektroden enthält, auf einem Maximum.

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und Figuren noch näher erläutert werden.  
 25

Figur 1 zeigt modellhaft die Abhängigkeit des Potentials von der Ladung.

30 Die Figuren 2A bis 2C zeigen schematisch Meßanordnungen zur Bestimmung der potentialabhängigen Ladung einer Elektrode beziehungsweise durch die Messungen erhaltene Meßkurven.

Die Figuren 3A und 3B zeigen einen schematischen Versuchsaufbau zur Leckstrommessung beziehungsweise eine mittels des Versuchsaufbaus bestimmte Meßkurve.

- 5    Figur 4    zeigt eine mögliche Variante eines erfindungsgemäßen Kondensators.

Figur 5    zeigt einen Kondensatorwickel als weiteres Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Kondensators.

10

- Figur 1 zeigt modellhaft die Abhängigkeit des Potentials  $\phi$  von der Ladung  $Q$ . Bei einem klassischen Plattenkondensator, bei dem beispielsweise zwei ebene Leiterplatten als Elektroden durch ein Dielektrikum, z.B. Luft, getrennt sind, ergibt sich sowohl bei positiven Potentialen, d.h. für die positive Elektrode, als auch bei negativen Potentialen, d.h. für die negative Elektrode, ein linearer Verlauf 2A bzw. 2B, wobei die Kapazität jeweils konstant ist.

- 20    Bei einem Doppelschichtkondensator stehen elektronenleitende Materialien (Elektroden) in Kontakt mit ionenleitenden Medien (Elektrolyten), wobei sich in der Realität beispielsweise die als 4A und 4B bezeichneten schematischen Abhängigkeiten des Potentials  $\phi$  von der Ladung  $Q$  ergeben. Zu sehen ist, daß die jeweilige Abhängigkeit der Ladung vom Potential für positive und negative Potentiale unterschiedliche, insbesondere auch nicht lineare Verläufe aufweist, so daß die Kapazität vom Potential abhängig ist. Beim Doppelschichtkondensator kommt es außerdem durch den Kontakt zwischen Elektronenleiter und
- 30    Elektrolyt zu Korrosionserscheinungen, die potentialabhängig sind und zur Zerstörung der Komponenten führen können. Aufgrund der betragsmäßig unterschiedlichen positiven bzw. negativen kritischen Korrosionspotentiale 6A bzw. 6B in Fig. 1 resultieren unterschiedliche Projektionen 7A und 7B auf die
- 35    Q-Achse. Diese stellen die jeweiligen unterschiedlichen maximalen Ladungen der Elektroden an ihren kritischen Korrosionspotentialen dar. Nun sollte ein Doppelschichtkondensator

so betrieben werden, daß die Aufladung beendet wird, sobald eine der beiden Elektroden ihr Korrosionspotential erreicht hat (also die negative Elektrode das negative Korrosionspotential, die positive Elektrode das positive Korrosionspotential). Die Ladungen beider Elektroden sind stets entgegengesetzt gleich und vom Betrag nach genauso groß, wie die dem Kondensator durch den äußeren Stromkreis zugeführte Ladung. Aufgrund der beschriebenen Potentialabhängigkeit der Elektrokapazität und der nicht entgegengesetzt gleich großen Abstände der Korrosionspotentiale vom Potential der noch ungeladenen Elektroden, wird i.A. eine der Elektroden früher als die andere ihr Korrosionspotential erreichen, so daß der Ladevorgang beendet werden muß, um Korrosion zu verhindern. Die zweite Elektrode ist dann noch von ihrem Korrosionspotential entfernt, könnte also noch Ladung aufnehmen. Damit kann das für diese Elektrode eingesetzte Materialvolumen nicht vollständig zur Energiespeicherung genutzt werden. Die Energiedichte des Kondensators und der Materialeinsatz pro gespeicherter elektrischer Ladung sind damit nicht optimal.

Die Tatsache, daß die prinzipiell nutzbare maximale Potentialdifferenz zwischen den Elektroden so nicht ausgenützt werden kann, führt zu einem weiteren Nachteil. Die maximale Ladespannung des Kondensator fällt kleiner aus, als der durch die Differenz der kritischen Elektrodenpotentiale gegebene maximal mögliche Wert. Da die Betriebsspannung einer Doppelschichtkondensatorzelle bei nur wenigen Volt liegt, die Anwendungen aber meist wesentlich höhere Spannungen erfordern, ist man daran interessiert, die Spannung der Einzelzelle möglichst hoch zu wählen, damit man zur Erreichung der Zielspannung möglichst wenige Zellen in Reihe schalten muß.

Wichtige Parameter, die zur Angleichung der maximalen Ladungen der Elektroden verändert werden können sind die Oberflächen-Eigenschaften der Elektrode, z.B. ihre kapazitiv wirksame Oberfläche, die unter anderem durch die Porosität und die Korngröße des Materials bestimmt werden, die Korrosionsstabi-

lität der Elektroden und des Ableiters und die chemische Beschaffenheit des Elektrolyten, wie z.B. Wertigkeit und Ionenradien.

5 Figur 2A zeigt schematisch eine Versuchsanordnung zur Bestimmung der potentialabhängigen Ladung. Zu sehen ist, daß in einer Meßzelle 15, die eine Elektrolytlösung 20 enthält eine Referenzelektrode 10 eingebracht wird, die beispielsweise aus einer aufgewickelten Kohlenstofftuchelektrode besteht. Auf  
10 die Kohlenstofftücher ist dabei zum Beispiel mittels eines Sprayverfahrens Aluminium aufgebracht. Die erste Elektrode 1 und die zweite Elektrode 5, deren maximale Ladungen bestimmt werden sollen, sind durch einen Separator 3 voneinander getrennt. Die Spannung zwischen der ersten und der zweiten  
15 Elektrode wurde auf 0 V eingestellt.

Im folgenden wird eine Potentialdifferenz zwischen der Elektrode 1 und der Referenzelektrode 10 eingestellt. Mittels der in Figur 2B gezeigten Schaltungsanordnung konnte mit Hilfe  
20 des Spannungsteilers 25 eine beliebige Potentialdifferenz beispielsweise im Bereich zwischen 0 und 3 V eingestellt werden. Als Gleichspannungsquelle 30 diente beispielsweise eine Batterie. Die Referenzelektrode 10 und die Elektrode 1 sind an den Meßpunkten 39 beziehungsweise 35 in die Schaltungsanordnung der Figur 1B integriert. Durch einen Frequenzgang-  
5 Analysator 60 wird zwischen der ersten Elektrode 1 und der zweiten Elektrode 5, die an 41 in Fig. 2B angeschlossen ist, eine Wechselspannung von z.B. 5 mV aufgeprägt. Der Vorwiderstand 40 in der Schaltungsanordnung von Figur 2B gewährleistet, daß die resultierende Stromantwort durch die aus den  
30 Elektroden 1 und 5 gebildete Zelle fließt und nicht über den Spannungsteiler 25 und die Batterie abfließt.

Nachdem sich die Potentialdifferenz zwischen der Referenzelektrode und der Elektrode 1 nach 1 bis 2 Stunden stabilisiert hatte, wurde eine Impedanzmessung zwischen den Elektroden 1 und 5 bei einer kleinen Amplitude von etwa 5 mV durch-



geführt, um die differentielle Kapazität der aus den Elektroden 1 und 5 gebildeten Zelle zu messen. Die Elektrode 5 hat gegenüber der Referenzelektrode offensichtlich das gleiche Potential wie die Elektrode 1, da sich Elektrode 1 und 5 nur durch die zur Impedanzmessung aufgeprägte kleine Wechselspannung von 5 mV unterscheiden. Mittels verschiedener Einstellungen am Spannungsteiler 25 konnte dabei die potentialabhängige Kapazität der Elektrode 1 bei verschiedenen negativen Potentialdifferenzen zwischen der Elektrode und der Referenzelektrode bestimmt werden. Nachdem die Polung der Batterie vertauscht worden war, konnte auf gleiche Weise die Kapazität der Elektrode bei positiver Potentialdifferenz gegenüber der Referenzelektrode gemessen werden. Die Referenzelektrode 10 bleibt dabei beim Ruhepotential, da sie eine wesentlich größere Fläche besitzt, als die beiden anderen Elektroden 1 oder 5 (erste und zweite Elektrode beispielsweise  $1,2 \text{ cm}^2$ , Referenzelektrode beispielsweise zirka  $100 \text{ cm}^2$ ). Der Elektrolyt wurde während der Messungen mit Hilfe eines Rührfisches gerührt, so daß sich der im Elektrolyten möglicherweise ausbildende Konzentrationsgradient schneller ausgleichen konnte. Der Abstand zwischen der ersten und zweiten Elektrode betrug beispielsweise etwa  $28 \mu\text{m}$  und die Menge des Elektrolyten betrug beispielsweise zirka 30 ml. Als Elektrolyt wurde bei den Messungen eine Lösung aus 0,5 bis 1,5 M Tetraethylammoniumtetrafluoroborat  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$  in 100 % Acetonitril verwendet. Die beiden ersten und zweiten Elektroden 1,5 wurden vor der Messung getrocknet.

Figur 2C zeigt eine Meßkurve, die mittels der in den Figuren 2A und 2B skizzierten Meßanordnung erhalten wurde. Dabei ist die differentielle, potentialabhängige Kapazität in  $\text{F/cm}^2$  gegen die Potentialdifferenz zwischen der aus den Elektroden 1 und 5 gebildeten Zelle und der Referenzelektrode 10 aufgetragen. Dabei sind rechts vom Nullpunkt der x-Achse die positiven Potentialdifferenzen zwischen dieser Zelle und der Referenzelektrode aufgetragen und links vom Nullpunkt der x-Achse die negativen Potentialdifferenzen. Zu sehen ist, daß sich

die Kapazitätsverläufe zwischen positivem und negativem Potential unterscheiden. Diese Eigenschaft ist von den Erfindern überraschenderweise gefunden worden und ist auf das unterschiedliche Verhalten der Anionen und Kationen des Elektrolyten im elektrischen Feld zurückzuführen. Dabei spielen die unterschiedlichen Volumina der solvatisierten positiv und negativ geladenen Ionen, im Fall der oben beschriebenen Elektrolytlösung also Tetraethylammonium-Kationen und Tetrafluorborat-Anionen genauso eine wichtige Rolle, wie deren Beweglichkeit in der Elektrolytlösung und in den Poren der Elektrode, sowie die Ladungen der Ionen. Die Elektroden 1 und 5 oder auch 10 bestehen im Fall der Fig. 2C aus einer Aluminiumfolie mit einer Dicke von beispielsweise etwa  $30\text{ }\mu\text{m}$ , auf die Aktivkohlenstoffpulver mit einer Dicke von etwa  $100\text{ }\mu\text{m}$  aufgebracht wurde. Die Dichte der Kohlenstoffschichten der Elektroden 1 und 5 betrug etwa  $0,71\text{ g/cm}^3$ . Somit zeigt die Figur 2C deutlich, daß selbst Elektroden, die aus dem gleichen Elektrodenmaterial mit dem gleichen Design und Abmessungen bestehen bei entgegengesetzter Polung unterschiedliche differentielle, potentialabhängige Kapazitäten zeigen. Als Referenzelektrode wurde eine Kohlenstoffgewebeelektrode verwendet, die gegenüber den Arbeitselektroden eine große Oberfläche aufweist.

Figur 3A zeigt schematisch einen Versuchsaufbau zur Bestimmung des Leckstromes der zwischen den Elektroden 1 und 5 durch den Elektrolyt 20 fließt, wenn eine bestimmte Potentialdifferenz zwischen der Referenzelektrode 10 und der ersten Elektrode 1 als Arbeitselektrode, eingestellt wird. Die Leckstrommessungen dienen dazu, die positiven beziehungsweise negativen Potentialgrenzen, bis zu der eine Elektrode maximal aufgeladen werden kann, herauszufinden. Sie dienen also dazu, die bereits beschriebene kritische Ladungsdichte zu bestimmen. Darunter wird die maximale Ladung pro Volumen oder Masse der Elektrode verstanden, die der Elektrode zugeführt werden kann, ohne daß sie das Korrosionspotential erreicht. Beim Korrosionspotential kommt es zu elektrochemischen Prozessen

an der Elektrode, die die Lebensdauer der Elektrode beeinträchtigen und beispielsweise zu einer Zersetzung des Elektrolyten unter Gasbildung führen können. Die kritische Ladungsdichte gibt also sozusagen die maximal zuführbare Ladung je Volumen oder Masse der Elektrode an.

Zwischen der Arbeitselektrode 1 und der Referenzelektrode 10, beispielsweise der oben erwähnten Kohlenstoffgewebeelektrode, wird die Spannung ausgehend von 0 V stufenweise erhöht und jeweils über einen Zeitraum von etwa 3 Stunden konstant gehalten. Dabei wird der zwischen der Arbeitselektrode 1 und der Gegenelektrode 5 durch den Elektrolyt-fließende Leckstrom bestimmt. Um ein rauschfreies Meßsignal zu erhalten, wurde vor die Meßanordnung 15 noch ein Vorwiderstand 40 (in etwa 500  $\Omega$ ) geschaltet. Das Potential der Gegenelektrode gegenüber der Referenzelektrode wurde durch ein zusätzliches Digitalvoltmeter aufgezeichnet. Die Fläche der Arbeits- und der Gegenelektrode betrug jeweils etwa 1 cm<sup>2</sup>, die der Referenzelektrode wieder etwa 100 cm<sup>2</sup>. Der Abstand zwischen Arbeits- und Gegenelektrode betrug etwa 1 cm. Die Messung wurde in dem oben genannten Elektrolyten bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Elektrolytmenge betrug dabei zirka 30 ml. Die Arbeits-, die Gegenelektrode und die Referenzelektrode wurden vor der Messung bei 90° C im Vakuum ausgeheizt.

Figur 3B zeigt eine mittels der oben genannten Leckstrommessung erhaltene Meßkurve. Dabei ist der Leckstrom in Abhängigkeit von der Potentialdifferenz zwischen der Arbeitselektrode 1 und der Referenzelektrode 10 aufgetragen.

Figur 4 zeigt eine mögliche Variante eines erfindungsgemäßen Kondensators, der einen Schichtstapel aus alternierenden ersten Elektrodenschichten 1 und zweiten Elektrodenschichten 5 mit dazwischen befindlichen Separatoren 3 umfaßt. Bei einem erfindungsgemäßen Kondensator sind dabei die maximalen Ladungen der ersten und der zweiten Elektrodenschicht bei gleichen Elektrodenmaterialien beispielsweise durch unterschiedliche

Dicken der Elektroden-schichten 1,5, angepaßt. Über hervorste-  
hende Metallbändchen 50 können Elektroden-terminals 55, die  
sich am Gehäuse 45 des Kondensators befinden, kontaktiert  
werden.

5

Figur 5 zeigt eine weitere mögliche Ausführungsform eines er-  
findungsgemäßen Kondensators in Form eines Kondensatorwik-  
kels. Dabei sind um ein Kernrohr, beziehungsweise einen Dorn,  
nach dessen Entfernung das Loch 55 verbleibt, eine erste  
10 Elektroden-schicht 1, ein Separator 3 sowie die zweite Elek-  
troden-schicht 5 aufgewickelt. Auch bei dieser Ausführungsform  
des Kondensators können die jeweiligen Elektroden-schichten  
über hervorstehende Bändchen 50 kontaktiert werden und weisen  
zur Anpassung der maximalen Ladungen beispielsweise unter-  
15 schiedliche Dicken bei gleichem Elektrodenmaterial auf.

Die Erfindung beschränkt sich nicht auf die hier beschriebe-  
nen Ausführungsbeispiele. Weitere Variationen sind sowohl im  
Bezug auf das Design der Elektroden, als auch im Bezug auf  
20 die Bauform des Kondensators möglich. Eine Angleichung der  
maximalen Ladungen erfolgt dabei stets für einen gegebenen  
Elektrolyten, da unterschiedliche Elektrolyten unterschiedli-  
che maximale Ladungen bewirken und damit unterschiedliche  
Maßnahmen zur Angleichung erfordern können.

5

## Patentansprüche

## 1. Kondensator,

- mit zumindest einer ersten (1) und einer zweiten Elektrode (5),
- mit einem Elektrolyt (20), der in Kontakt mit den Elektroden (1,5) steht,
- bei dem die von der Polung der Elektroden abhängigen maximalen Ladungen von erster und zweiter Elektrode einander angepaßt sind.

## 2. Kondensator,

- mit zumindest einer ersten (1) und einer zweiten Elektrode (5),
- mit einem Elektrolyt (20), der in Kontakt mit den Elektroden (1,5) steht,
- bei dem die Elektroden unterschiedliche kapazitätsbildende Oberflächen aufweisen.

## 3. Kondensator nach dem vorhergehenden Anspruch,

- bei dem die Elektroden unterschiedlich große Flächen aufweisen.

## 4. Kondensator nach einem der Ansprüche 2 oder 3,

- bei dem die beiden Elektroden gleiche Elektrodenmaterialien umfassen und unterschiedliche Massen aufweisen.

## 5. Kondensator nach einem der vorherigen Ansprüche 2 bis 4,

- bei dem das Produkt

$$Q_{V,max}^+ V^+ = Q_{V,max}^- V^-$$

für beide Elektroden ungefähr gleich groß ist.

## 6. Kondensator nach einem der vorhergehenden Ansprüche 2 bis 5,

- bei dem die erste und zweite Elektrode das gleiche Elektrodenmaterial umfassen,
- bei dem das Produkt

$$Q_{M,max}^+ M^+ = Q_{M,max}^- M^-$$

für beide Elektroden ungefähr gleich groß ist.

- 5 7. Kondensator nach einem der vorhergehenden Ansprüche 2 bis 6,  
- bei dem zumindest eine der Elektroden Kohlenstoff umfaßt.
8. Kondensator nach dem vorhergehenden Anspruch,  
10 - bei dem die Elektrode aus einer Gruppe mit folgenden Elektrodenmaterialien ausgewählt ist:  
a) Kohlenstoffpulver,  
b) Kohlenstofftücher,  
c) Entmetallisierte Metallcarbide,  
15 d) Kohlenstoffaerogele,  
e) Graphitischer Kohlenstoff,  
f) Nanostrukturierter Kohlenstoff,  
g) PVD und/oder CVD-Kohlenstoff.
- 20 9. Kondensator nach einem der vorhergehenden Ansprüche 2 bis 8,  
- bei dem zumindest eine der Elektroden aus einer Gruppe ausgewählt ist, die aus leitfähigen Polymeren, leitfähigen Keramiken und Metallen und Metallegierungen besteht und  
5 eine große Oberfläche aufweist.
10. Kondensator nach einem der vorhergehenden Ansprüche 2 bis 9,  
- bei dem der Elektrolyt ausgewählt ist aus: einen Gel-  
30 elektrolyten, einem Polymerelektrolyten und einem Flüssigelektrolyten.
11. Kondensator nach einem der Ansprüche 2 bis 9,  
- bei dem der Elektrolyt eine Elektrolytlösung ist, die organische und/oder wäßrige Lösungsmittel umfaßt,  
35 - bei dem zwischen den Elektroden ein Separator angeordnet ist.

12. Kondensator nach dem vorhergehenden Anspruch,

- bei dem der Separator Papier, Polymermembranen oder Glasfasern umfaßt.

5

13. Kondensator nach einem der vorhergehenden Ansprüche 2 bis 12,

- bei dem beide Elektroden als Schichten ausgeformt sind und einen Schichtstapel aus alternierenden ersten und zweiten Elektrodenschichten mit dazwischen angeordneten Separatoren bilden.

10

14. Kondensator nach dem vorhergehenden Anspruch,

- bei dem der Stapel zu einem Wickel aufgerollt ist.

15

15. Pseudokondensator nach einem der vorherigen Ansprüche 2 bis 14,

- bei dem beide Elektroden entweder Metalloxide oder leitfähige Polymere sind.

20

16. Verwendung eines Kondensators nach einem der vorhergehenden Ansprüche in einer Kondensatorbatterie.

17. Verfahren zur Verringerung der Differenz zwischen den unterschiedlichen maximalen Ladungen einer ersten und einer zweiten Kondensator-Elektrode mit den Verfahrensschritten:

5

A) Das korrosionsfreie Potentialgebiet des Elektrodenmaterials wird gegenüber einer Referenzelektrode bestimmt,

30

B) die zu den jeweiligen Grenzen des korrosionsfreien Potentialbereichs gehörende maximale Ladung der ersten und zweiten Elektrode gegenüber der Referenzelektrode werden bestimmt,

C) danach werden die maximalen Ladungen der beiden Elektroden angeglichen.

35

18. Verfahren nach dem vorherigen Anspruch,

- bei dem im Verfahrensschritt A) eine Potentialdifferenz zwischen der ersten Elektrode und der Referenzelektrode eingestellt und anschließend eine Korrosionsstrommessung zwischen der ersten Elektrode und der zweiten Elektrode als Gegenelektrode bei der eingestellten Potentialdifferenz durchgeführt wird,
- bei dem im Verfahrensschritt B) unter Verwendung der zweiten Elektrode als Gegenelektrode die bis zur Erreichung des oberen kritischen Grenzpotentials auf die erste Elektrode geflossene Ladung durch Integration des Ladestroms bestimmt wird und der gleiche Vorgang bei dem unteren kritischen Grenzpotential wiederholt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 oder 18,

- bei dem im Verfahrensschritt C) die Oberfläche derjenigen Elektrode erhöht wird, deren maximale Ladung niedriger ist.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19,

- bei dem in den Verfahrensschritten A) und B) für die erste und zweite Elektrode das gleiche Elektrodenmaterial mit den gleichen Abmessungen verwendet wird,
- bei dem im Verfahrensschritt C) die Masse derjenigen Elektrode mit der niedrigeren maximalen Ladung erhöht wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19,

- bei dem im Verfahrensschritt C) das Produkt aus

$$Q_{V, \max}^+ V^+ = Q_{V, \max}^- V^- \text{ oder } Q_{M, \max}^+ M^+ = Q_{M, \max}^- M^-$$

für beide Elektroden ungefähr gleich groß eingestellt wird.



# Zusammenfassung

Kondensator, dessen Verwendung sowie ein Verfahren zur Erhöhung der maximalen Ladungen von Kondensator-Elektroden

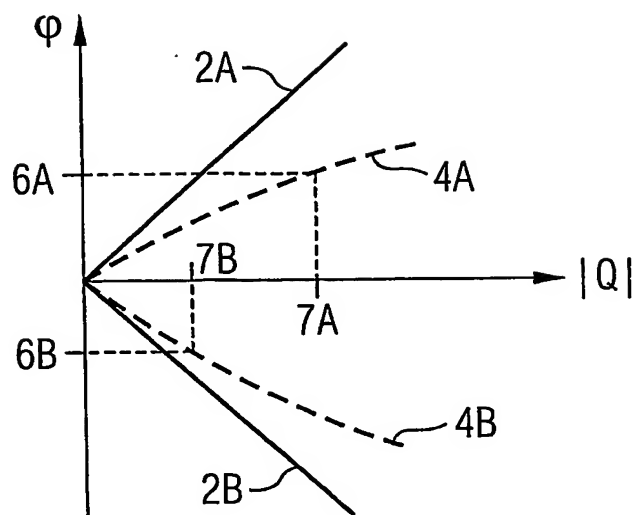
5

Es wird ein Kondensator mit zumindest einer ersten und einer zweiten Elektrode vorgeschlagen bei dem die maximalen Ladungen der beiden Elektroden angepaßt sind. Bei einem solchen erfindungsgemäßen Kondensator ist der Materialeinsatz pro maximal speicherbarer elektrischer Ladung und Energie minimal.

10

Figur 1

FIG 1



2/4

FIG 2A

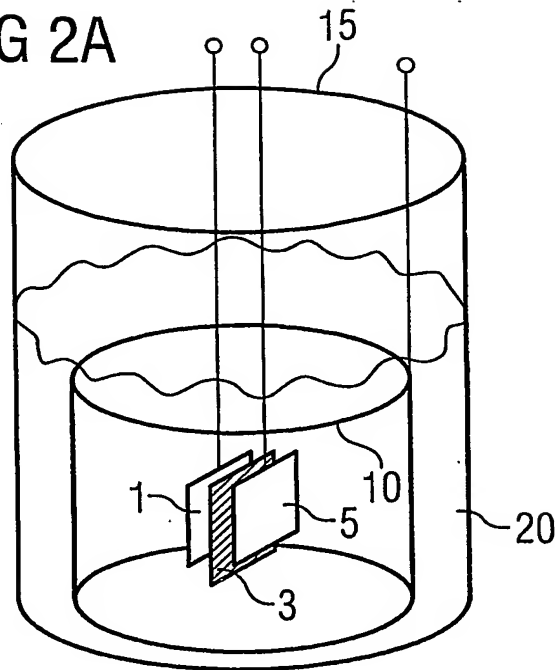


FIG 2B

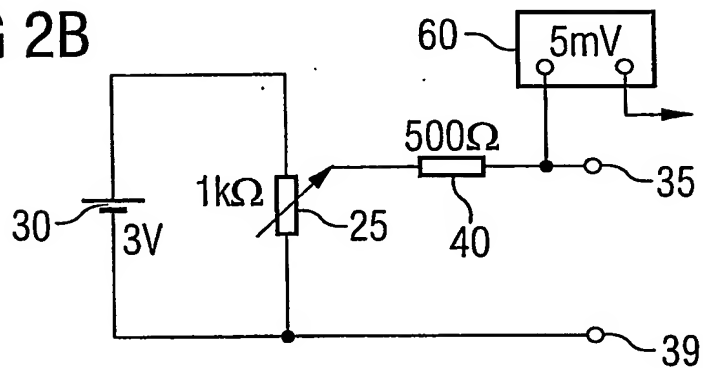


FIG 2C

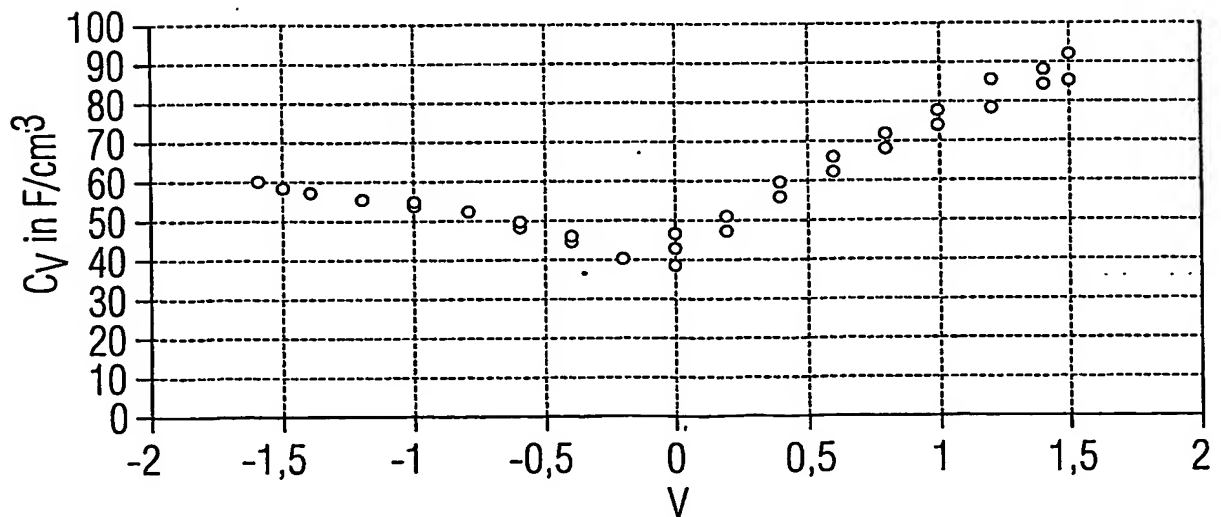


FIG 3A

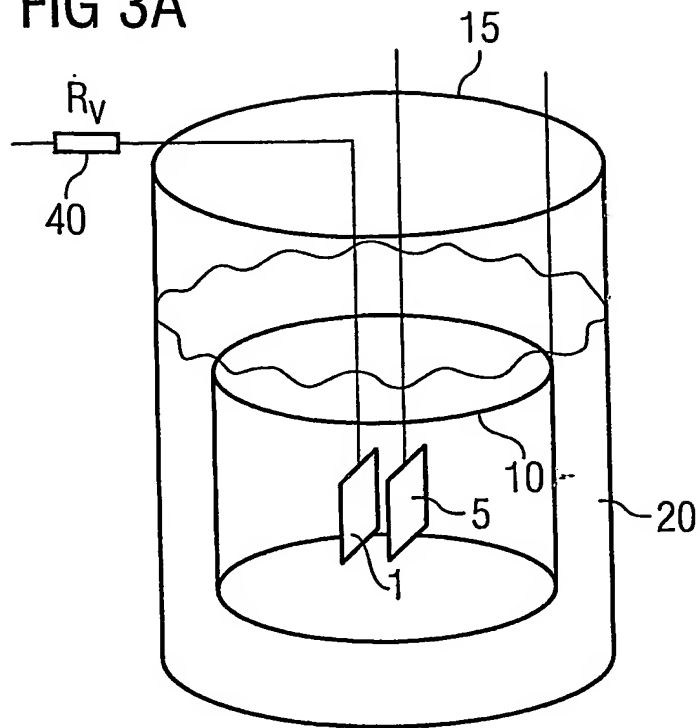


FIG 3B

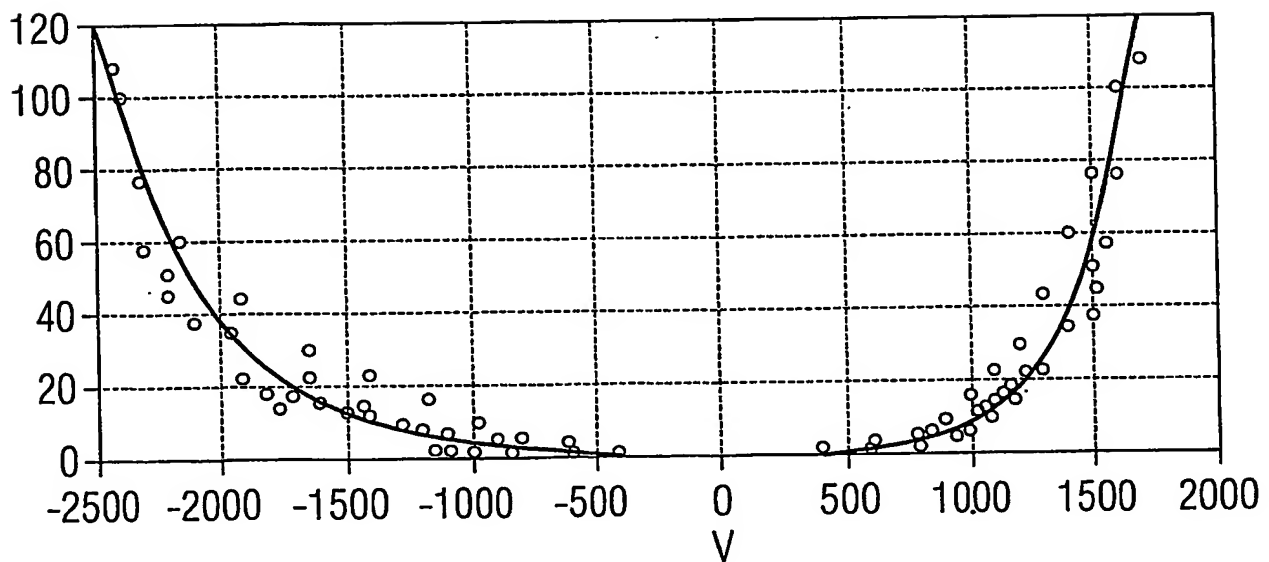


FIG 4

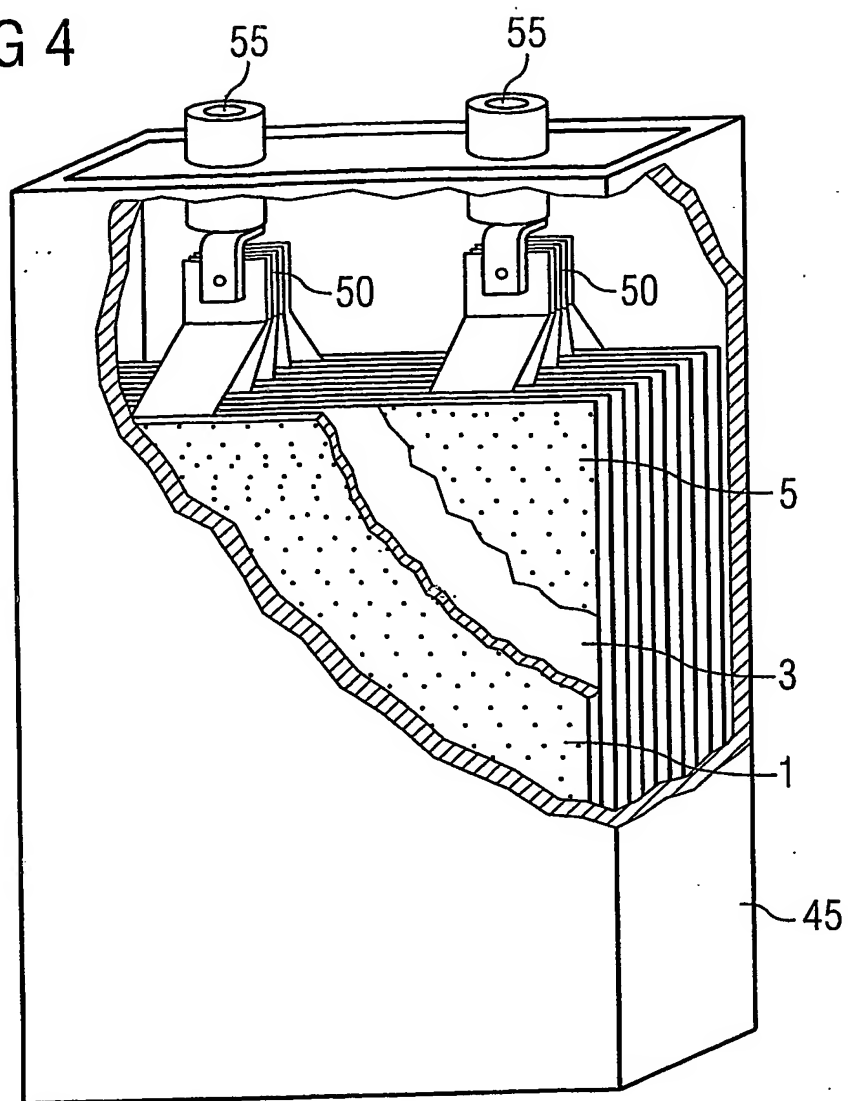


FIG 5

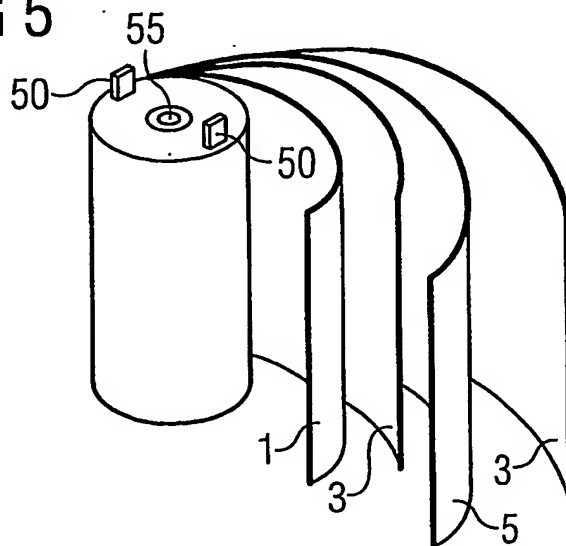
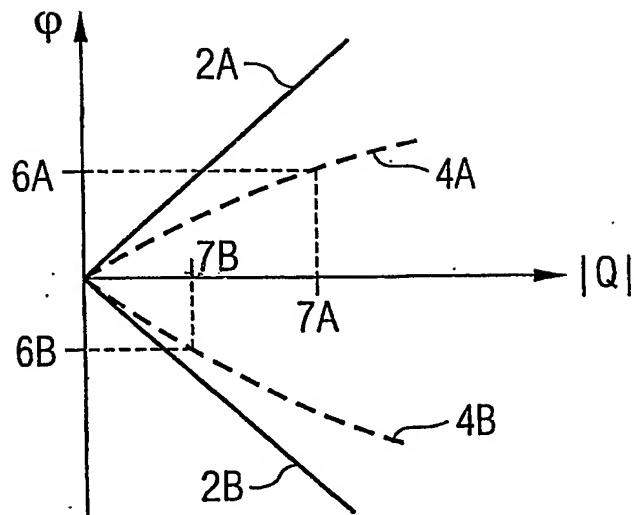


FIG 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**